

二权狗牙花的化学成分

喻 阳 刘吉开*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从二权狗牙花 (*Ervatamia divaricata* (L.) Burk) 中共分离出 8 个已知化合物, 分别为 3 个环菠萝蜜烷型三萜: cycloart-23-ene-3 β , 25-diol (1), 3 β -hydroxycycloart-25-ene-24-one (2), cycloeucalenol (3); 2 个吲哚生物碱 ervatamine (4) 和 tabernaemontanine (5); 其他是 β -谷甾醇, 3 β -乙酰-香树脂醇和胡萝卜甙。它们均由波谱方法鉴定。其中环菠萝蜜烷型三萜系首次被发现存在于狗牙花属植物中。

关键词 二权狗牙花, 环菠萝蜜烷型三萜, 吲哚生物碱

分类号 Q 946

The constituents of *Ervatamia divaricata*

YU Yang, LIU Ji-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Science, Kunming 650204)

Abstract Eight compounds have been isolated from the aerial part of *Ervatamia divaricata* (L.) Burk. Their chemical structures have been identified as cycloart-23-ene-3 β , 25-diol (1), 3 β -hydroxycycloart-25-ene-24-one (2) and cycloeucalenol (3), β -sitosterol, 3 β -amyirin acetate, daucosterol, ervatamine (4), tabernaemontanine (5) on the basis of spectral evidence. Three cycloartanes, cycloart-23-ene-3, 25-diol (1), 3-hydroxycycloart-25-ene-24-one (2) and cycloeucalenol (3), are reported for the first time from the genus *Ervatamia*.

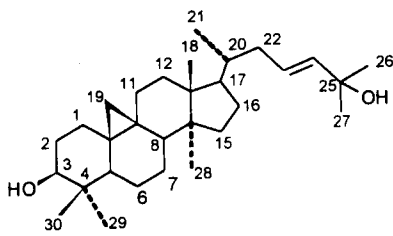
Key words *Ervatamia divaricata*, Cycloartanes, Indolealkoids

二权狗牙花 *E. divaricata* (L) Burk (广东农林学院, 1977) 常见栽培于我国南部各省区, 叶可药用, 有降血压效能。民间称可清凉解热, 利水消肿, 治眼病, 疥疮, 乳痛。前人主要对其生物碱进行过研究 (Jabbar *et al.*, 1980; 黄丽英等, 1997)。在 60 ~ 70 年代还从狗牙花属植物中分离了一些常见三萜。这次我们对二权狗牙花进行了研究, 分到了 3 个较少见的环菠萝蜜烷型三萜。

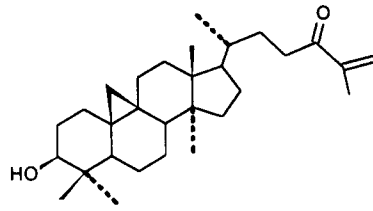
化合物 1 的 ^{13}C NMR 谱 (DEPT) 示有 7 个甲基, 10 个亚甲基, 7 个次甲基, 6 个季碳, 为三萜类。在 $\delta 78.6$ (CH) 和 $\delta 70.4$ (C) 处应是两个接氧的碳。IR 中 3328 cm^{-1} 处为羟基峰, 结合质谱 M (m/z) 442, 分子式应为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。化合物 1 的 ^1H NMR 谱中高场有一组峰 $\delta 0.52$, d; 0.30 , d, $J = 4.2\text{ Hz}$, 这是环丙烷中两个被裂分的亚甲基氢, 红外环丙烷亚

* 通讯联系人

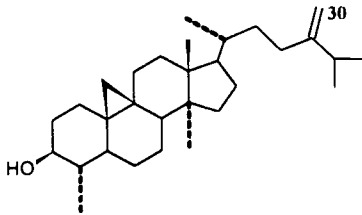
1998-10-23 收稿, 1998-12-01 接受发表



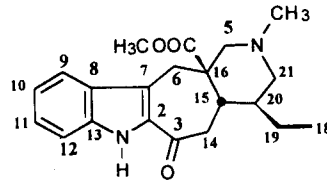
(1) cycloart-23-ene-3 β ,25-diol



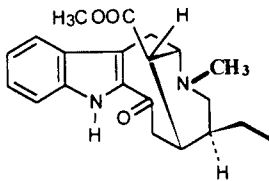
(2) 3 β -hydroxycycloart-25-ene-24-one



(3) cycloeucalenol



(4) ervatamine



(5) tabernaemontamine

甲基碳氢伸缩特征吸收峰 (3030 cm^{-1}) 也证实了这一点。 ^{13}C NMR 谱中 $\delta 139.1$ 和 $\delta 125.5$ 的两个次甲基及 ^1H NMR 谱中 $\delta 5.54$ 处多重峰 (2H) 及红外中 971 cm^{-1} (中强峰), 735 , 755 cm^{-1} 处弱峰, 说明为反式双键 (Ernesto *et al*, 1975)。根据 ^{13}C NMR 谱中 $\delta 78.6$ 次甲基信号及 ^1H NMR 谱中 $\delta 3.23$ (1H) 多重峰的峰形判断应为 $3\beta\text{-OH}$, 将以上数据与文献对照证实 1 为 cycloart-23-ene-3 β , 25-diol (Abdul *et al*, 1987; Vishroi *et al*, 1988)。

化合物 3 为无色结晶, 其 ^{13}C NMR 谱 (DEPT) 中共有 6 个甲基, 12 个亚甲基, 7 个次甲基, 5 个季碳, 也属于三萜类。根据 ^{13}C NMR 谱中的 $\delta 76.5$ 处次甲基信号和 ^1H NMR 谱中 $\delta 3.18$ 一个多重峰 (1H) 及 IR 3303 cm^{-1} 吸收峰推测该化合物含有一个羟基, 并结合质谱中的 $M (m/z)$ 426, 其分子式应为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, 不饱和度为 6。在 ^1H NMR 谱中, 高场处有两组二重峰 $\delta 0.60$, d; $\delta 0.12$, d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 这是典型的环丙烷中两个被裂分的亚甲基氢 (Djerassi, 1962), 在 IR 3032 cm^{-1} 的弱峰也证实了此点 (Khuong-Huu *et al*, 1975)。由以上特征判断为环菠萝蜜烷型三萜, ^{13}C NMR 谱 $\delta 24.6$, $\delta 26.9$ 两个亚甲基碳为 4-单取代甲基环菠萝蜜烷型三萜的特征。 ^{13}C NMR 在 $\delta 156.8$ (C), 105.9 (CH_2) 处的信号说明有一双键, IR 886 cm^{-1} 也出现末端双键的特征吸收峰。所有这些特征及数据与文献中 cycloeucalenol 相吻合 (Khuong-Huu *et al*, 1975)。

化合物 2 与 1, 3 具有同样的环菠萝蜜烷型三萜的特征, 在 $\delta 0.55$, 0.33 处有两组二重峰 $J = 4.2\text{ Hz}$, 在 $\delta 21.0$ 及 $\delta 29.8$ 处的两个亚甲基为 4 位双取代的环菠萝蜜烷型三萜的特征,

在 $\delta 202.8$ 处为羰基峰, $\delta 144.5$ (C), $\delta 124.0$ (CH_2) 为一末端双键。将红外, 碳谱, 氢谱, 质谱等数据与文献对照 (Sevil *et al*, 1994), 2 为已知的化合物 3β -hydroxycycloart-25-ene-24-one。

表 1 化合物 1, 2 和 3 的 ^{13}C NMR 数据 (CDCl_3 , δ)

Table 1 ^{13}C NMR data of compound 1, 2 and 3

	1	2	3		1	2	3
1	31.8	31.2	30.8	16	26.3	26.5	27.1
2	32.7	26.5	34.8	17	51.9	52.3	52.2
3	78.6	78.9	76.5	18	17.9	18.0	17.7
4	40.3	40.5	44.6	19	29.7	29.8	27.0
5	47.0	48.9	43.3	20	36.3	35.9	36.1
6	21.0	21.1	24.6	21	18.1	18.1	18.4
7	27.9	28.1	28.0	22	39.0	34.8	35.0
8	47.8	47.9	46.8	23	125.5	31.2	31.3
9	19.9	20.0	23.5	24	139.1	202.8	156.2
10	25.9	26.0	29.6	25	70.4	144.5	33.8
11	25.8	26.2	25.1	26	29.6	18.2	21.8
12	35.5	35.5	35.3	27	29.5	124.0	21.9
13	45.2	45.4	45.3	28	19.1	19.3	19.1
14	48.7	48.9	48.7	29	25.2	25.4	14.3
15	32.7	32.9	32.9	30	13.8	14.0	105.6

ervatamine (4) 首次是 1975 年从 *E. orientalis* 中分离得到的 (Knox *et al*, 1971)。当时并未报道其 ^{13}C NMR 谱数据, 以后的文章中也未见过其数据。通过测定其 ^1H - ^1H COSY, HMQC 和 HMBC 谱对碳和氢的归属进行了指定 (数据见实验部分)。同样通过与文献对照鉴定了 tabernaemontanine (5)。

实验部分

旋光由 JASCO-20 仪测定。IR 由 Bio-Rad FTS 仪测定。UV 由 UV210A 仪测定。NMR 由 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 仪测定。MS 由 VG Auto Spec 3000 测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。二杈狗牙花 (*E. divaricata* (L.) Burk) 采于西双版纳, 样品由西双版纳植物园高级工程师陶国达鉴定。

二杈狗牙花 (*E. divaricata* (L.) Burk) 地上部分 (干燥粉碎后为 1 kg) 的乙醇提取液减压浓缩后得粗提物 120 g, 该粗提物在石油醚-甲醇-水 (15:10:0.5) 溶液系统中进行分配。石油醚层减压浓缩后得 30 g, 经真空液相层析 (石油醚/丙酮洗脱), 石油醚: 丙酮 15:1 洗脱部分得到 β -sitosterol 3 g, 石油醚: 丙酮 5:2 洗脱部分, 再经柱层析 (石油醚-丙酮洗脱), 在石油醚: 丙酮 10:1 洗脱部分得到 3β -amyrin acetate 35 mg, 5:1 洗脱部分经重结晶得到 2 (12 mg), 3 (20 mg)。水相蒸去甲醇后, 加入蒸馏水, 用氯仿萃取, 得粗提物 37 g。粗提物经真空液相层析 (VLC) (氯仿-甲醇洗脱), 氯仿: 甲醇 99:1 洗脱部分经重结晶得到 1 (32 mg); 氯仿: 甲醇 98:2 洗脱部分经重结晶得到 4 (120 mg), 重结晶母液经制备薄层层析 (石油醚: 丙酮 5:2) 得到 5 (16 mg); 氯仿: 甲醇 5:1 洗脱部分经重结晶

得到 daucosterol 40 mg。

cycloart-23-ene-3, 25-diol (1): EI-MS m/z (%) M 442 (18), 424 (100), 409 (55), 391 (26), 381 (17), 343 (13), 315 (19), 302 (40), 297 (20), 284 (19), 203 (45), 109 (81), 81 (97), 55 (82); IR $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ 3328, 2967, 2932, 2868, 1469, 1443, 1337, 1051, 971; 1H NMR 5.54m (2H), 3.24s (1H), 2.14m (1H), 1.27s (3H), 1.28s, 0.92s, 0.94s, 0.86s, 0.83d, 0.77s, 0.52d $J=4.2$, 0.30d $J=4.2$; ^{13}C NMR 见表 1, 以上数据与文献一致 (Abdul *et al*, 1987; Djerassi *et al*, 1962)。

3-hydroxycycloart-25-ene-24-one (2): EI-MS m/z (%) M^+ 440 (48), 422 (69), 407 (65), 379 (30), 353 (32), 35 (22), 300 (66), 203 (52), 187 (39), 175 (48), 125 (50), 69 (100), 55 (58); 1H NMR 5.96s (1H), 3.28m (1H), 2.6m (2H), 1.87s (3H), 0.55d (1H) $J=4.2$, 0.33d (1H) $J=4.2Hz$. ^{13}C NMR 见表 1, 以上数据与文献一致 (Sevil *et al*, 1994)。

cycloeucalenol (3): EI-MS m/z (%) M^+ 426 (53), 408 (67), 393 (55), 314 (7), 300 (14), 283 (15), 245 (19), 189 (29), 95 (75), 81 (70), 69 (86), 55 (100); $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ 3303, 3078, 3032, 2958, 2871, 1642, 1454, 1375, 1044, 1005, 886; 1H NMR 4.67s (1H), 4.64s (1H), 3.18m (1H), 1.27s, 1.23s, 0.86s, 0.77s, 0.60d $J=4.2Hz$, 0.12d $J=4.2Hz$; ^{13}C NMR 见表 1, 以上数据与文献一致 (Khuong-Huu *et al*, 1975)。

胡萝卜甙: FAB-MS (间硝基苄醇为载体), 729 ($M+153$); $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ 3394, 2961, 2935, 2870, 1464, 1371, 1167, 1110, 1073, 1035, 630; 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与标准图谱基本一致。

谷甾醇: EI-MS m/e (%) M 414 (100), 396 (28), 381 (17), 3239 (20), 303 (33), 与标准品对照, TLC 的 R_f 值在各种展开剂下均一致。

3β -acetate-arymin: EI-MS m/e (%) M^+ 468 (58), 453 (23), 426 (3), 408 (14), 393 (10), 368 (9), 272 (11), 249 (20), 218 (100), 203 (69), 189 (55), 175 (44), 149 (44), 135 (49), 107 (48), 95 (51), 81 (55), 69 (63), 55 (52); $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ 2967, 2949, 2911, 2858, 1733, 1462, 1380, 1365, 1250, 1025, 811; 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致 (Knight, 1974)。

ervatamine (4): FAB-MS [$M-1$] = 353; IR (cm) 3326, 3060, 2936, 2850, 2785, 1731, 1638, 1575, 1331, 1230, 744; 1H NMR (δ ; C_5D_5N): H-5 (2.80, d; 2.48, d, $J=10.8$ Hz), H-6 (3.91, s), H-9 (7.88, d, $J=8.0$ Hz), H-10 (7.42, t), H-11 (7.22, t), H-12 (7.64, d, $J=8.0Hz$), H-14 (3.06, m), H-15 (2.35, m), H-18 (0.71, t), H-19 (1.60, m; 1.16, m), H-20 (1.68, m), H-21 (2.71, d; 1.70, d, $J=8.8$ Hz), N-CH₃ (2.23, s), COOCH₃ (3.50, s); ^{13}C NMR (δ , C_5D_5N): C-2 (135.8), C-3 (192.7), C-5 (65.1), C-6 (30.0), C-7 (121.7), C-8 (135.6), C-9 (120.1), C-10 (121.6), C-11 (126.4), C-12 (112.8), C-13 (138.1), C-14 (44.3), C-15 (41.2), C-16 (51.3), C-18 (10.9), C-19 (24.2), C-20 (38.6), C-21 (60.2), N-CH₃ (46.3), COOCH₃ (175.9, 52.0)。

tabernaemontanine (5): MS m/z 354 (M^+ , 43%), 322 (33), 293 (7), 279 (13), 183 (100), 168 (17), 152 (30), 143 (19), 128 (46), 94 (35); $IR_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$, 3324, 3064, 2959, 2945, 2926, 2891, 2873, 2796, 1723, 1642, 1336, 1298, 1158, 1138, 749; ^1H NMR 9.39s, 7.63d, 7.32d, 7.28t, 7.11t, 3.93 (br.t), 3.35 – 3.20m, 3.15 – 3.11dd, 2.98d, 2.56d, 1.70m, 1.49m, 0.94t; ^{13}C NMR 190.6, 171.6, 136.5, 133.9, 128.4, 126.6, 120.6, 120.7, 120.2, 111.9, 56.7, 50.2, 46.5, 45.6, 43.1, 42.7, 42.4, 31.5, 25.2, 18.6, 12.6。以上数据与文献一致 (龚运淮, 1986; Knox *et al*, 1975)。

参考文献

- 广东农林学院编著, 1977. 中国植物志 (六十三卷). 北京: 科学出版社, 98 ~ 144
- 龚运淮, 1986. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 336 ~ 360
- 黄丽英, 周韵丽, 李朝明等, 1997. 二杈狗牙花中生物碱的研究. 中草药, 28 (8): 451 ~ 454
- Abdul Q K, Zaheer A, Najam-ul-Hussain K, *et al*, 1987. Further triterpenes from the stem bark of *Euphorbia tirucalli*. *Planta Medica*, 43: 577
- Djerassi C, McCrindle R, 1962. The Isolation of some new cyclopropanecontaining triterpenes from Spanish moss (*Tillandsia usneoides*, L.). *J Org Chem*, 23: 4034 ~ 4039
- Ernesto F, Silvana M, Ciro S, *et al*, 1975. Sterols of some red algae. *Phytochemistry*, 14: 1579 ~ 1582
- Jabbar A, Hasan C M B, 1980. Cytotoxic activities of the alkaloids of *Ervatamia divaricata*. *J Bio Sci*, 9 (1): 31 ~ 4
- Khuong-Huu F, Sangare M, Chqri V M *et al*, 1975. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectral analysis of cycloartenol and related compounds. *Tetrahedron Letters*, 22: 1787 ~ 1790
- Knox J R, Slobbe J, 1971. Three novel alkaloids from *Ervatamia orientalis*. *Tetrahedron Letters*, 24: 2149 ~ 2151
- Knox J R, Slobbe J, 1975. Indole alkaloids from *Ervatamia orientalis* I isolation of alkaloids and structural identification of two dimers. *Aust J Chem*, 28: 1813 ~ 223
- Knight S A, 1974. Carbon-13 NMR spectra of some tetra- and pentacyclic triterpenoids. *Organic Magnetic Resonance*, 6: 603 ~ 611
- Sevil T M, Robert R G, Chai H *et al*, 1994. Biologically active compounds from the Euphorbiaceae, 2. Two triterpenoids of *Euphorbia cyparissias*. *Planta Medica*, 60: 594 ~ 596
- Sunil K T, Subrata S G, Bani T, 1967. Terpenoids and related compounds; Part II. Neutral constituents of the leaves and stem-bark of *Ervatamia wallichiana* Strub. *J Indian Chem Soc*, 44 (5): 416 ~ 420
- Vishroi S P, Kapil R S, 1988. New cycloartenol derivatives from *Aglaia roxburghiana*. *Planta Medica*, 40 ~ 41